

BEST AVAILABLE COPY**Polyurethane modified epoxy esters**

Patent number: US3397160
Publication date: 1968-08-13
Inventor: HICKS DARRELL D
Applicant: CELANESE COATINGS CO
Classification:
- international: **C08G18/36; C08G18/00;**
- european: C08G18/36
Application number: US19660528088 19660217
Priority number(s): US19660528088 19660217

Also published as:

NL6702207 (A)
GB1159654 (A)
ES336806 (A)
DE1720364 (A1)
BE694204 (A)

more >>

Report a data error here






Abstract not available for US3397160

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Polyurethane modified epoxy esters

Patent number: DE1720364
Publication date: 1971-07-08
Inventor: D HICKS DARRELL
Applicant: CELANESE COATINGS CO
Classification:
- international: C08G18/36; C08G18/00; (IPC1-7): C08G22/08
- european: C08G18/36
Application number: DE19671720364 19670217
Priority number(s): US19660528088 19660217

Also published as:

 US3397160 (A1)
 NL6702207 (A)
 GB1159654 (A)
 ES336806 (A)
 BE694204 (A)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for DE1720364

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

61

Int. Cl.:

C 08 g, 22/08

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



62

Deutsche Kl.: 39 b5, 22/08

10

11

Offenlegungsschrift 1 720 364

21

Aktenzeichen: P 17 20 364.4 (C 41546)

22

Anmeldetag: 17. Februar 1967

43

Offenlegungstag: 8. Juli 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität:

32

Datum: 17. Februar 1966

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 528088

54

Bezeichnung: Polyurethanmodifizierte Epoxyester

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Celanese Coatings Co., Louisville, Ky. (V. St. A.)

Vertreter: Abitz, W., Dr.-Ing.; Morf, D., Dr.; Patentanwälte,
8000 München

72

Als Erfinder benannt: Hicks, Darrell D., Louisville, Ky. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 3. 12. 1969

ORIGINAL INSPECTED

6. 71 109 828/1811

10/90

DR.-ING. WALTER ABITZ
DR. DIETER MORF
Patentanwälte

8 München 27, Pienzenauerstraße 28
Telefon 48 32 25 und 48 64 15
Telegramme: Chemindus München

17. Februar 1967
d-4220 1720364

CELANESE COATINGS COMPANY
Federal Land Bank Building, 224 East
Broadway, Louisville, Kentucky, V.St.A.

Polyurethanmodifizierte Epoxyester

Diese Erfindung betrifft modifizierte Epoxyestergemische, insbesondere solche Epoxyester, die durch Umsetzung von Hydroxylgruppen in den Epoxyestern mit Polyisocyanaten modifiziert worden sind und somit Polyurethanreste enthalten.

Polyurethanmodifizierte trocknende Öle sind bekannte Gemische, die ziemlich verbreitet in der Überzugsindustrie verwendet werden. Die Herstellung der polyurethanmodifizierten trocknenden Öle erfolgt derart, dass zunächst ein Äthylenisch ungesättigtes, pflanzliches Öl des trocknenden oder halbtrocknenden Typs mit einem mehrwertigen Alkohol zu Hydroxygruppen enthaltenden Äthern alkoholisiert und die erhaltenen Ester dann über Urethanbindungen durch Umsetzung der Polyisocyanate mit den

109828/1811

ORIGINAL INSPECTED

D-4220

Hydroxygruppen in den Estern gekuppelt werden.

Polyurethanmodifizierte trocknende Öle sind rasch trocknend und sehr verschleissfest. Ihre Verschleissfestigkeit ist viel besser als diejenige nicht modifizierter trocknender Öle oder herkömmlicher Alkydharze.

Epoxyester sind ebenfalls auf dem Überzugsgebiet wohlbekannte Gemische. Die Herstellung von Epoxyestern erfolgt durch Veresterung von Polyepoxydharzen mit äthylenisch ungesättigten, pflanzlichen Ölsäuren. Aus Epoxyestern hergestellte Überzüge sind hinsichtlich chemischer Beständigkeit, insbesondere Alkali-beständigkeit, aus Alkydharzen hergestellten Überzügen überlegen.

Die erfindungsgemässen Gemische sind polyurethanmodifizierte Epoxyester. Erfindungsgemäss werden die hervorragenden Eigenschaften der Epoxyester mit den vortrefflichen Eigenschaften der polyurethanmodifizierten trocknenden Öle kombiniert. Dies führt zu Überzügen, die eine kurze Trocknungszeit, ausgezeichnete Verschleissbeständigkeit, verbesserte Beständigkeit gegen Wasser und Chemikalien und insbesondere gute Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren aufweisen.

109828/1811

ORIGINAL INSPECTED

D-4220

Die erfindungsgemässen, polyurethanmodifizierten Epoxyester werden hergestellt, indem

- (A) ein Äthylenisch ungesättigter Fettsäureester einer Poly-(1,2-epoxy)-Verbindung, der frei von nicht umgesetzten Epoxygruppen ist und durchschnittlich ungefähr eine alkoholische Hydroxylgruppe je Molekül enthält,
- (B) ein Äthylenisch ungesättigter Fettsäureester einer Poly (1,2-epoxy)-Verbindung, der frei von nicht umgesetzten Epoxygruppen ist und durchschnittlich ungefähr zwei alkoholische Hydroxylgruppen je Molekül enthält, und
- (C) eine Diisocyanatverbindung, die zwei Isocyanatgruppen, aber keine anderen mit Hydroxylgruppen reaktiven Gruppen enthält, mit einander umgesetzt werden.

Die Umsetzung des Monohydroxyesters (A), des Dihydroxyesters (B) und des Diisocyanats (C) erfolgt in einem Verhältnis von zwei Mol (A) zu n Mol (B) zu n + 1 Mol (C), wobei n eine Zahl von 1 bis 15 ist. Der erhaltene polyurethanmodifizierte Epoxyester enthält keine nicht-umgesetzten Isocyanatgruppen.

Die bei dieser Erfindung verwendeten Epoxyester enthalten durchschnittlich 1 und 2 Hydroxylgruppen je Molekül und werden durch

109828/1811

D-4220

Umsetzung einer ungesättigten Fettsäure mit einem Polyepoxyd hergestellt. Die Epoxyester enthalten keine nicht umgesetzten Epoxygruppen. Wenn eine Carbonsäure mit einer Epoxygruppe umgesetzt wird, bilden sich ein Ester und eine Hydroxylgruppe. Wenn zwei Mol einer Säure mit 1 Mol eines Diepoxyds umgesetzt werden, entsteht somit ein Dihydroxy-diester. Wenn eine grössere Säuremenge verwendet wird, z.B. 3 Mol. Carbonsäure zusammen mit 1 Mol eines Diepoxyds, bildet sich zunächst ein Dihydroxy-diester. Die nicht umgesetzte Säure kann dann mit einer der gebildeten Hydroxylgruppen unter Wasseraustritt zu einem Monohydroxy-triester kondensiert werden. Wenn Polyepoxyde, die mehr als zwei Epoxygruppen enthalten, verwendet werden, können einwertige und zweiwertige Polyester unter Verwendung des geeigneten Verhältnisses von Säure zu Epoxygruppen hergestellt werden. Wenn die Polyepoxyde Hydroxylgruppen wie auch Epoxygruppen enthalten, müssen diese Hydroxylgruppen bei der Bestimmung des geeigneten Verhältnisses von Säure zu Polyepoxydreaktanten einbezogen werden.

Die erfindungsgemässen Gemische werden hergestellt, indem die Hydroxyl enthaltenden Epoxyester mit Diisocyanaten umgesetzt werden. Die Hydroxylgruppen der Ester vereinigen sich mit den Polyurethane bildenden Isocyanaten. Die Dihydroxyester und die Diisocyanate vereinigen sich und bilden Polymerketten, und die

109828/1811

D-4220

Monohydroxyester wirken als Kettenabbröcher. Beispielsweise setzt sich ein Mol eines Dihydroxyesters mit zwei Mol eines Diisocyanats zu einer Zwischenverbindung um, die zwei nicht umgesetzte Isocyanatgruppen enthält. Zwei Mol eines Monohydroxyesters reagieren dann mit den Isocyanatgruppen und bilden ein Polyurethanpolymeres. Wenn fünf Mol eines Dihydroxyesters mit sechs Mol Diisocyanat umgesetzt werden, ergibt sich wiederum ein Polymeres, das zwei nicht umgesetzte Isocyanatgruppen enthält. Zwei Mol eines Monohydroxyesters reagieren dann mit den Isocyanatgruppen und beenden die Polymerenketten. Durch Umsetzung von n -Mol eines Dihydroxyesters mit $n + 1$ Mol eines Diisocyanats und 2 Mol eines Monohydroxyesters werden polymere Gemische erzeugt. Eine grosse Vielfalt von Polymeren mit unterschiedlichen Molekulargewichten kann durch Variation von n hergestellt werden. Um jedoch Gemische zu erhalten, die gute Löslichkeitsmerkmale und die gewünschten Lösungsviscositäten aufweisen, ist es vorzuziehen, dass das Molekulargewicht durch Begrenzung von n auf einen Wert von etwa 15 kontrolliert wird.

Erfindungsgemäss geeignete Polyepoxyde enthalten mehr als 1,2 Epoxygruppen je Molekül. Die am meisten bevorzugten Polyepoxyde sind Diglycidyläther von zweiwertigen Phenolen, die durch Umsetzung eines zweiwertigen Phenols mit einem molaren Überschuss von Epichlorhydrin unter Verwendung von Alkali als kondensations- und

109828/1811

ORIGINAL INSPECTED

D-4220

halogenwasserstoffabspaltendes Mittel hergestellt werden. Solche Polyepoxyde sind im wesentlichen monomer, und ihre Molekulargewichte liegen im Bereich von etwa 222 bis etwa 500. Zweiwertige Phenole, von denen sich die Diglycidyläther ableiten, sind beispielsweise p,p'-Dihydroxydiphenylpropan (Bisphenol A), Resorcin, Hydrochinon, p,p'-Dihydroxydiphenyl, Dihydroxydiphenylmethan, Dihydroxybenzophenon, Dihydroxydiphenylsulfon sowie im aromatischen Ring bromierte und chlorierte Derivate dieser Phenole.

Auch polymere Polyepoxyde können für diese Erfindung herangezogen werden. Solche Polyepoxyde werden hergestellt, indem weniger als zwei Mol Epichlorhydrin mit 1 Mol eines zweiwertigen Phenols unter Verwendung von Ätzkalkali in einer dem Epichlorhydrin praktisch äquivalenten Menge umgesetzt werden. Diese Polyepoxyde enthalten zusätzlich zu Glycidyläther-Gruppen Hydroxylgruppen. So enthält beispielsweise das Umsetzungsprodukt aus drei Mol Epichlorhydrin und zwei Mol eines zweiwertigen Phenols theoretisch zwei Glycidyläthergruppen und eine Hydroxylgruppe. Um aus diesem Polyepoxyd einen Dihydroxypolyester herzustellen, müssen drei Mol einer Carbonsäure mit ein Mol des Polyepoxyds umgesetzt werden; zur Herstellung eines Monohydroxypolyesters werden vier Mol Carbonsäure benötigt. Für diese Erfindung brauchbare polymere Polyepoxyde werden mit 1,2 bis etwa 2 Mol Epichlor-

109828/1811

BAD ORIGINAL

D-4220

hydrin je Mol zweiwertiges Phenol hergestellt. Die bevorzugten Polyepoxyde haben Molekulargewichte, die bis zu etwa 1000 reichen.

Weitere für diese Erfindung geeignete Polyepoxyde sind diejenigen, die man durch Epoxydierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthält. Solche Verbindungen sind beispielsweise Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat, Bis-(3,4-epoxy-cyclohexylmethyl)-sebacat, 1,5-Pentandiol-bis-(3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat), Dicyclopentadiendi-epoxid und dergleichen. Diese Verbindungen sind epoxydierte Kohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffäther oder Kohlenwasserstoffester, wobei die Kohlenwasserstoffe aliphatisch oder alicyclisch sind und mindestens zwei methylenisch ungesättigte Gruppen vor der Epoxydierung enthalten.

Die ungesättigten Fettsäuren, die mit den Polyepoxyden umgesetzt werden, sind Monocarbonsäuren mit etwa 12 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen. Solche Säuren leiten sich von natürlich vorkommenden Fetten und Ölen ab oder können synthetisch hergestellt werden. Beispiele geeigneter Säuren sind diejenigen, die sich von Leinöl, Oiticicaöl, dehydratisiertem Ricinussöl, Pärberdistelöl, Sojabohnenöl, Tallöl usw. ableiten. Zu solchen Säuren gehören die Leinölsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Ölsäure, Lican-

109828/1811

D-4220

säure, Erucasäure, Palmitoleinsäure, Myristoleinsäure, Arachidonsäure und dergleichen.

Die erfindungsgemäss verwendeten Diisocyanate enthalten zwei NCO-Gruppen, aber keine anderen mit Hydroxylgruppen reaktionsfähige Gruppen. Beispiele für die Diisocyanate sind Tolylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat und Xylylendiisocyanat.

Zur Herstellung der Epoxyester werden das Polyepoxyd und die Fettsäure auf eine Temperatur von etwa 100 bis etwa 200 °C erhitzt, um die Carboxyl-Epoxy-Reaktion zu bewirken. Weiteres Erhitzen auf Temperaturen bis etwa 275 °C bewirkt die Carboxyl-Hydroxyl-Kondensation. Bei der letzteren Reaktion tritt Wasser als Nebenprodukt auf; es wird bei der Bildung entfernt. Um die Reaktanten und Produkte leichter handhaben zu können, verwendet man im allgemeinen Lösungsmittel, wie aromatische Kohlenwasserstoffe (Toluol, Xylol und dergleichen) oder Ketone (Methyläthylketon und Methylisobutylketon).

Katalysatoren sind nicht notwendig, können aber zur Abkürzung der Reaktionszeiten verwendet werden. Die bevorzugten Katalysatoren gehören zum basischen Typ und sind beispielsweise katalytische Mengen von Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxyd, Lithium-,

109828/1811

BAD ORIGINAL

D-4220

Natrium- oder Kaliumcarbonat, tertiäre Amine und quaternäre Ammoniumverbindungen. Die Beendigung der Reaktion wird durch den Säurewert bestimmt; d.h. wenn der Säurewert des Reaktionsgemisches unterhalb etwa 10 abfällt, wird die Veresterungsreaktion als vollständig erklärt.

Die Umsetzung der Epoxyester mit dem Diisocyanat kann bei Raumtemperatur bis etwa 150 °C durchgeführt werden. Es ist jedoch bevorzugt, das Diisocyanat langsam zu dem Epoxyester zu geben, während die Temperatur zwischen etwa 75 und 125 °C gehalten wird. Die Umsetzung wird so lange fortgesetzt, bis keine Isocyanatgruppen mehr zurückbleiben. Die Anwesenheit oder Abwesenheit von Isocyanatgruppen wird durch folgenden Test bestimmt:

Ein Tropfen der Reaktanten wird in etwa 5 cm Aceton in einem Reagenzglas gelöst. Ein Tropfen einer gesättigten, wässrigen Lösung von Natriumnitrit wird zu der Lösung gegeben. Das Auftreten einer hellorange oder bernsteingelben Färbung innerhalb von 10 bis 50 Sekunden zeigt die Anwesenheit von nicht umgesetzten Isocyanatgruppen an. Keine Farbentwicklung zeigt an, dass die Isocyanatgruppen sämtlich reagiert haben.

Die urethanmodifizierten Epoxyester können in Anstrichen, Lacken und verschiedenen Schutzüberzügen Anwendung finden. Gewöhnlich

109828/1811

D-4220

werden sie als Lösungen in üblichen Farbenlösungsmitteln verwendet und können nach beliebigen herkömmlichen Beschichtungsmethoden, wie Anstreichen, Besprühen, Eintauchen und dergleichen, aufgetragen werden. Die Überzüge erhärten bei Raumtemperatur oder können durch Erhitzen auf erhöhte Temperaturen bis etwa 175 oder 200 °C gehärtet werden. Trocknungsmittel, wie Blei-, Kobalt-, Mangansalze oder Salze seltener Erden (beispielsweise Naphthanate), können zur Beschleunigung der Härtung, insbesondere bei Luft trocknenden Ansätzen, verwendet werden.

Die nachstehenden Beispiele dienen der weiteren Veranschaulichung der Erfindung. Die angegebenen Teile bedeuten Gewichtsteile.

Beispiel A

Darstellung eines Dihydroxydiesters eines Polyepoxyds.

In einen geeigneten Reaktionskolben, der mit einem Rührer, Thermometer und Rückflusskühler ausgestattet ist, werden 840 Teile Leinölfettsäuren, 570 Teile des Diglycidyläthers von Bisphenol A mit einem Epoxyäquivalentgewicht von 190 und 3,0 Teile gepulvertes Lithiumcarbonat gegeben. Unter Rühren wird die

109828/1811

11

D-4220

Temperatur durch Hitzezuführung auf 150 °C erhöht und sechs Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten, bis der Säurewert 1,2 beträgt.

Beispiel B

Darstellung eines Monohydroxytriesters eines Polyeoxyds

In einen geeigneten Reaktionskolben, der mit einer Dean-Stark-Apparatur zur azeotropen Destillation, einem Rührer und einem Thermometer ausgerüstet ist, werden 850 Teile Leimölfettsäuren, 380 Teile des Diglycidyläthers von Bisphenol A mit einem Epoxy-Äquivalentgewicht von 190, 90 Teile Xylol und 0,5 Teile Lithiumcarbonat gegeben. Die Reaktanten werden unter Rühren zwei Stunden lang auf 140 °C erhitzt. Der Säurewert beträgt dann 35 (Anfangssäurewert: 141). Die Temperatur wird dann auf 250 °C erhöht und bei dieser Temperatur zweieinhalb Stunden lang gehalten. Der Säurewert beträgt danach 1,1.

Beispiel 1

In einen geeigneten Reaktionskolben, der mit einem Rührer, Thermometer und Rückflusskühler ausgestattet ist, werden 47 Teile des Dihydroxydiesters des Beispiels A, 126 Teile des Monohydroxy-

109828/1811

BAD ORIGINAL

12

D-4220

triesters des Beispiels B und 183 Teile Xylol gegeben. Durch Erhitzen wird die Temperatur auf 100 °C erhöht. Zu der erhaltenen Lösung werden langsam 17,4 Teile Tolylendiisocyanat gegeben. Das Erhitzen auf 100 °C wird so lange fortgesetzt, bis ein negativer Isocyanatetest erhalten wird. Die Reaktanten liegen im Verhältnis von 1 Mol Dihydroxyester zu 2 Mol des Monohydroxyesters zu 2 Mol Diisocyanat vor. Die erhaltene harzartige Lösung hat, nachdem ihr Feststoffgehalt mit Xylol auf 50 % erniedrigt worden ist, eine Gardner-Holdt-Viskosität bei 25 °C von A und ein Gewicht von 0,946 kg je Liter bei 25 °C.

Zu der urethanmodifizierten Epoxyesterlösung (50 % Feststoffe in Xylol) werden 0,4 % Blei und 0,04 % Kobalt als Naphthenatsalze gegeben (Die Prozentangaben sind auf das Gewichtsverhältnis Metall zu Harzfeststoffen bezogen). Auf Elektrolysezinnblech werden mit Hilfe einer 0,076 mm-Rakel Filme hergestellt. Nach etwa dreitägigem Trocknen bei Raumtemperatur sind die Filme gut gehärtet und zeigen eine gute Haftung an das Substrat. Die Filme bestehen eine 28-inch-pound-Prüfung und laufen nur leicht an, wenn sie in einer 1 %igen, wässrigen Natriumhydroxydlösung 24 Stunden lang eingeweicht werden, und zeigen nur eine sehr geringe Blasenbildung, wenn sie 72 Stunden lang in destilliertem Wasser eingeweicht werden.

BAD ORIGINAL

109828/1811

B

D-4220

Beispiel 2

Unter Verwendung der gleichen Arbeitsweise, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurde, werden 56,4 Teile des Dihydroxydiesters des Beispiels A und 75,7 Teile des Monohydroxytriesters des Beispiels B in 144 Teilen Xylol mit 15,7 Teilen Tolylendiisocyanat umgesetzt. Der erhaltene urethanmodifizierte Epoxyester hat, wenn er bis zu einem Feststoffgehalt von 50 % in Xylol gelöst wird, eine Gardner-Holdt-Viskosität bei 25 °C von G und ein Gewicht von 0,953 kg/Liter bei 25 °C. In diesem Beispiel werden der Dihydroxyester, der Monohydroxyester und das Diisocyanat im Molverhältnis von 2 : 2 : 3 umgesetzt.

Zu der Lösung des urethanmodifizierten Epoxyesters (50 % Feststoffe in Xylol) werden 0,4 % Blei und 0,04 % Kobalt als Naphthenatsalze gegeben. Auf Elektrolysezinnblech werden mit Hilfe einer 0,076-Rakel Filme hergestellt. Nach etwa dreitägigem Trocknen bei Raumtemperatur sind die Filme gut gehärtet. Die Filme bestehen eine 28-inch-pouni-Stossprüfung und laufen nur geringfügig an, wenn sie 24 Stunden lang in einer einprozentigen, wässrigen Natriumhydroxyllösung und 72 Stunden lang in destilliertem Wasser eingeweicht werden.

109828/1811

M

D-4220

Beispiel 3

Nach der gleichen Arbeitsweise, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurde, werden 84,7 Teile des Dihydroxydiesters des Beispiels A und 75,7 Teile des Monohydroxytriesters des Beispiels B in 180 Teilen Xylol mit 20,9 Teilen Tolylendiisocyanat umgesetzt. Das Molverhältnis der Reaktanten beträgt dabei 3 : 2 : 4. Der erhaltene urethanmodifizierte Epoxyester hat bei einem Feststoffgehalt von 50 % in Xylol eine Gardner-Holdt-Viskosität bei 25 °C von I und ein Gewicht von 0,951 kg/Liter bei 25 °C. Filme, die wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt werden, sind nach 72 Stunden bei Raumtemperatur gut gehärtet. Die Filme zeigen gute Haftung, Biegsamkeit und Kratzfestigkeit und ausgezeichnete Alkalibeständigkeit.

Beispiel 4

Nach der gleichen Arbeitsweise, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurde, werden 94 Teile des Dihydroxydiesters des Beispiels A und 63 Teile des Monohydroxytriesters des Beispiels B in 177 Teilen Xylol mit 20,7 Teilen Tolylendiisocyanat umgesetzt. Das Molverhältnis der Reaktanten beträgt dabei 4 : 2 : 5. Das Harz hat, wenn es zu einem Feststoffgehalt von 50 % in Xylol gelöst wird, eine Gardner-Holdt-Viskosität bei 25 °C von 0 und eine Dichte von 0,952 kg/Liter bei 25 °C. Filme, die, wie in Beispiel 1 be-

109828/1811

BAD ORIGINAL

15

D-4220

schrieben hergestellt werden, sind nach dreitägigem Trocknen bei Raumtemperatur gut gehärtet. Nach 24-stündigem Einweichen in einer einprozentigen Natriumhydroxydlösung sind die Filme nicht beschädigt und nur geringfügig angelaufen.

Beispiel 5

Nach der gleichen Arbeitsweise, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurde, werden 112,8 Teile des Dihydroxydiesters des Beispiels A, 50,4 Teile des Monohydroxytriesters des Beispiels B und 24,4 Teile Tolylendiisocyanat (Molverhältnis 6 : 2 : 7) in 187,6 Teilen Xylol umgesetzt. Der erhaltene urethanmodifizierte Epoxyester hat, wenn er zu einem Feststoffgehalt von 50 % in Xylol aufgelöst wird, eine Gardner-Holdt-Viskosität bei 25 °C von T und eine Dichte bei 25 °C von 0,948 kg/Liter. Filme, die, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt und gehärtet werden, zeigen ausgezeichnete Alkali- und Wasserbeständigkeit und gute Biegsamkeit, Haftung und Kratzfestigkeit.

Beispiel 6

Nach der gleichen Arbeitsweise, wie sie in Beispiel beschrieben wurde, werden 150,3 Teile des Dihydroxydiesters des Beispiels A, 50,4 Teile des Monohydroxytriesters des Beispiels B und 31,4 Teile Tolylendiisocyanat (Molverhältnis = 8 : 2 : 9) in 232 Teilen

109828/1811

D-4220

Toluol umgesetzt. Das erhaltene Harz hat bei einem Feststoffgehalt von 50 % in Xylol eine Gardner-Holdt-Viskosität bei 25 °C von Z und eine Dichte bei 25 °C von 0,96 kg/Liter. Filme, die, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt und gehärtet werden, zeigen gute Alkali-, Wasser- und Kratzfestigkeit.

Beispiel 7

Nach der gleichen Arbeitsweise, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurde, werden 155,1 Teile des Dihydroxydiesters des Beispiels A, 37,8 Teile des Monohydroxytriesters des Beispiels B und 31,32 Teile des Tolyendiisocyanats (Molverhältnis = 11 : 2 : 12) in 336 Teilen Xylol umgesetzt. Die erhaltene Lösung (40 % Feststoffe) hat eine Gardner-Holdt-Viskosität bei 25 °C von H. Filme, die, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt und gehärtet werden, zeigen gute Alkali-, Wasser- und Kratzfestigkeit.

Es versteht sich, dass die vorhergehende, ausführliche Beschreibung nur der Veranschaulichung der Erfindung dient und dass viele Abwandlungen möglich sind, ohne dass vom Geist der Erfindung abgewichen wird.

BAD ORIGINAL

109828/1811

D-4220

17. Februar 1967

P a t e n t a n s p r ü c h e

① Härtbares Gemisch, enthaltend das Reaktionsprodukt aus

(A) einem ungesättigten Fettsäureester einer Poly-(1,2-epoxy)-Verbindung, der frei von nicht umgesetzten Epoxygruppen ist und durchschnittlich etwa eine alkoholische Hydroxylgruppe je Molekül enthält,

(B) aus einem ungesättigten Fettsäureester einer Poly-(1,2-epoxy)-Verbindung, der frei von nicht umgesetzten Epoxygruppen ist und durchschnittlich etwa 2 alkoholische Hydroxylgruppen je Molekül enthält, und

(C) aus einer Diisocyanatverbindung, die 2 Isocyanatgruppen, aber keine anderen mit Hydroxylgruppen reaktionsfähige Gruppen enthält, wobei

(A), (B) und (C) im Verhältnis von zwei Mol (A) zu n Mol (B) zu $n + 1$ Mol (C) umgesetzt werden, wobei n eine Zahl von 1 bis 15 ist und das Reaktionsprodukt praktisch frei von nicht umgesetzten Isocyanatgruppen ist.

2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass (A) ein Tri- (ungesättigte Fettsäure)-Ester einer Di-(1,2-epoxy)-Verbindung und (B) ein Di- (ungesättigte Fettsäure)-Ester

109828/1811

BAD ORIGINAL

1720364

AB

D-4220

einer Di-(1,2-epoxy)-Verbindung ist.

3. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Poly-(1,2-epoxy)-Verbindung der Diglycidyläther von p,p'-Dihydroxydiphenylpropan ist.
4. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die ungesättigte Fettsäure eine Leinölfettsäure ist.
5. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die ungesättigte Fettsäure Tallölfettsäure ist.
6. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Diisocyanatverbindung Tolylendiisocyanat ist.

BAD ORIGINAL

109828/1811

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.